

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/83 223

REC'D 10 DEC 1999
WIPO PCT

PCT/JP99/05866

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99
A-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月 17日

出願番号

Application Number:

平成 11 年特許願第 264032 号

出願人

Applicant (s):

東洋紡績株式会社

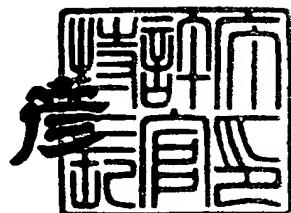
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 11月 26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平 11-3081770

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN99-0611
【提出日】 平成11年 9月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29K 67/00
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内
【氏名】 形舞 祥一
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内
【氏名】 中嶋 孝宏
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内
【氏名】 田口 裕朗
【特許出願人】
【識別番号】 000003160
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000619
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエスチルフィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒を用い、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすようなポリエスチル重合触媒を用いて製造されたポリエスチルフィルム。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275°C、0.1Torrの減圧度で固有粘度が0.5d lg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 热安定性指標 (TD) : $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度0.6d lg^{-1} のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【請求項2】金属および／または金属化合物1種以上と、下記一般式(1)および／または(2)の構造を含む化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物からなる触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項1記載のポリエスチルフィルム。

【化1】



【化2】



(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項3】金属および／または金属化合物が、アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項4】アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物がLi,Na,K,Rb,Cs,Be,Mg,Ca,Sr,Baから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項3記載のポリエステルフィルム。

【請求項5】金属および／または金属化合物がAl,Ga,Tl,Pb,Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】金属および／または金属化合物がTl,Pb,Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項7】金属および／または金属化合物がSc,Y,Zr,Hf,Vから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項8】金属および／または金属化合物がSc,Y,Zr,Hfから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項9】金属および／または金属化合物がCr,Ni,Mo,Tc,Reから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項10】金属および／または金属化合物がCr,Niから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項11】金属および／または金属化合物がRu,Rh,Pd,Os,Ir,Ptから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項12】金属および／または金属化合物がRu,Pdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項13】金属および／または金属化合物がCu,Ag,Au,Cd,Hgから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

ム。

【請求項14】金属および／または金属化合物がCu,Agから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項15】金属および／または金属化合物がランタノイドから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項16】金属および／または金属化合物がLa,Ce,Sm,Eu,Gdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項17】金属および／または金属化合物がインジウムおよび／またはその化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項18】金属および／または金属化合物がMn,Co,Znから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

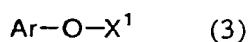
【請求項19】金属および／または金属化合物がFe,Nb,Ta,Wから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項20】金属および／または金属化合物がFeおよび／またはその化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

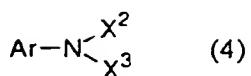
【請求項21】金属および／または金属化合物がテルル、珪素、硼素および／またはそれらの化合物である請求項2記載のポリエステルフィルム。

【請求項22】一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物である請求項2～21のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

【化3】



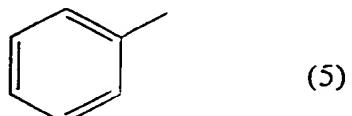
【化4】



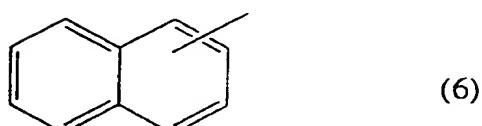
(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{x}^1, \text{x}^2, \text{x}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

【請求項23】一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

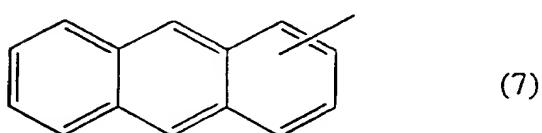
【化5】



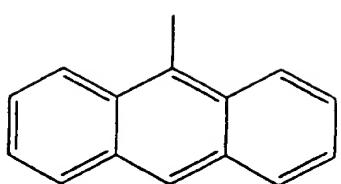
【化6】



【化7】

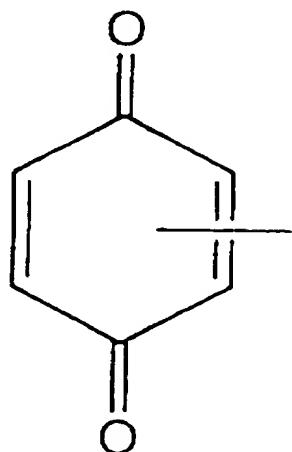


【化 8】



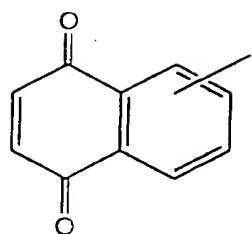
(8)

【化 9】



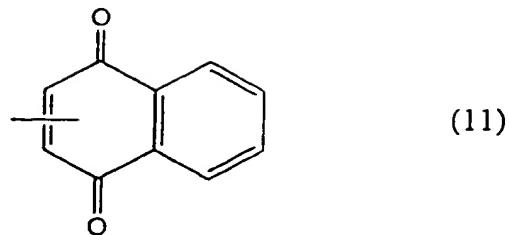
(9)

【化 10】

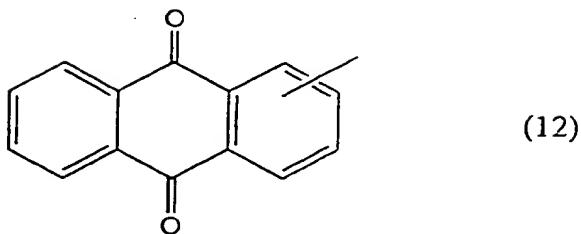


(10)

【化11】

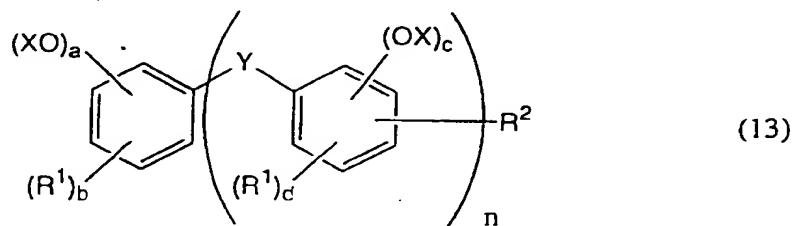


【化12】

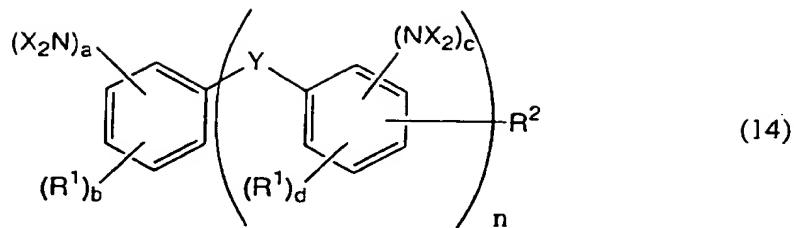


【請求項24】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化13】



【化14】

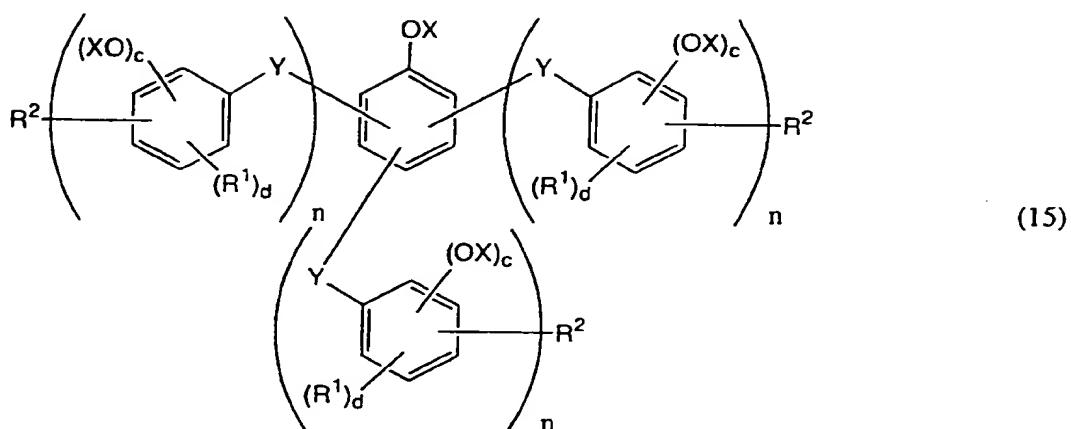


(式(13)～(14)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各R²は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-0-、-(アルキレン)-S-、-0-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、1≤a+b≤5、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

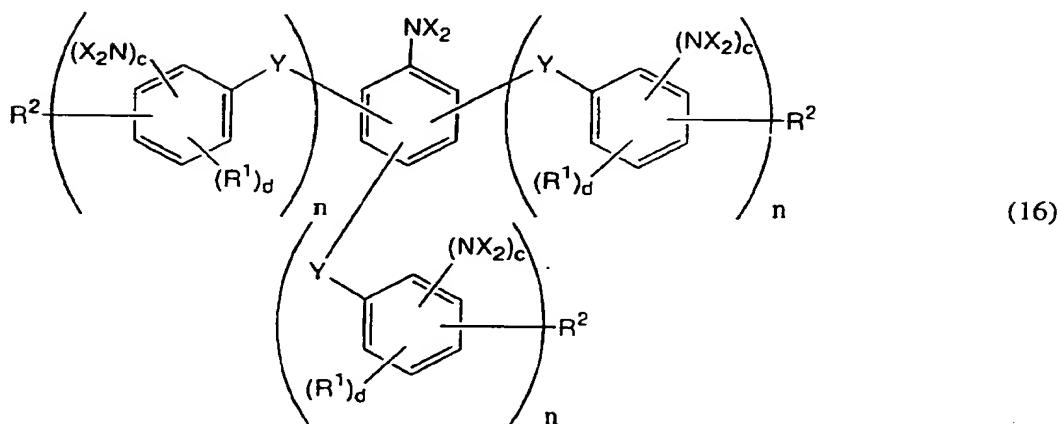
【請求項25】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる

化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエスチルフィルム。

【化15】



【化16】

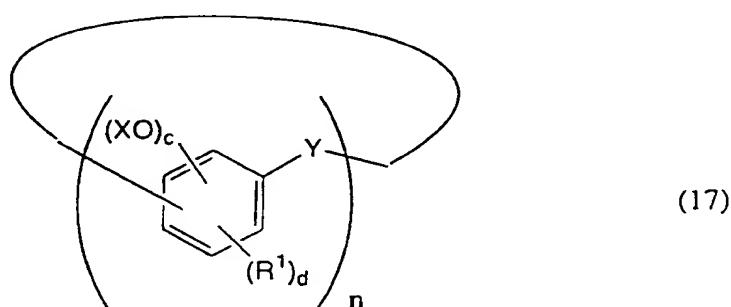


(式(15)～(16)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各R²は同じか

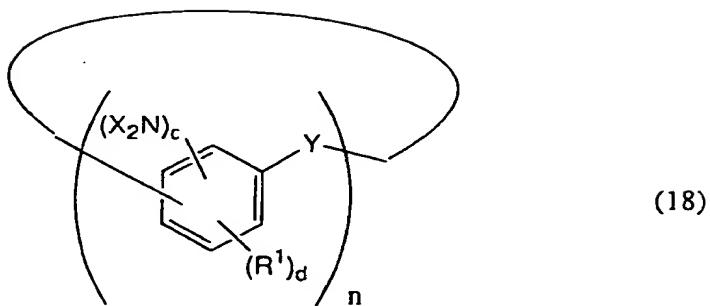
または異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-0-、-(アルキレン)-S-、-0-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

【請求項26】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化17】



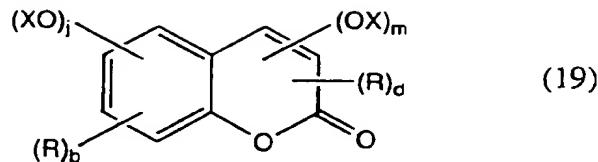
【化18】



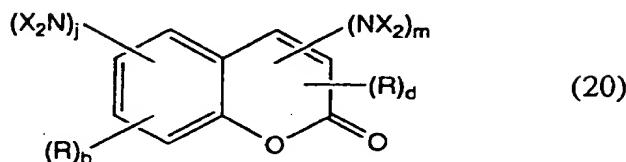
(式(17)～(18)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

【請求項27】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

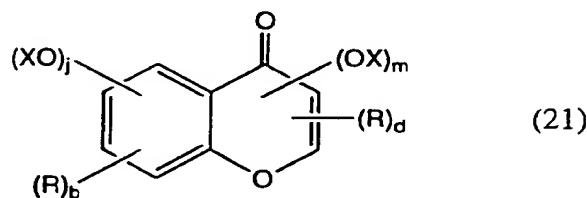
【化 19】



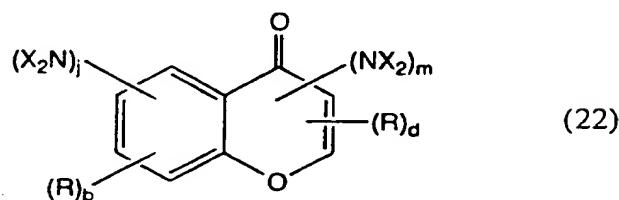
【化 20】



【化 21】



【化 22】

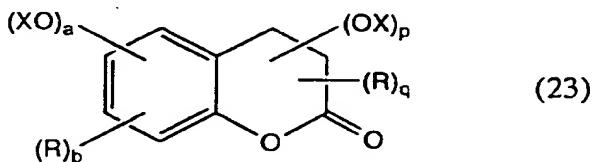


(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水

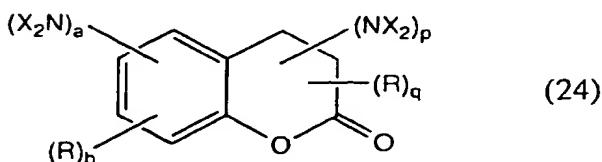
素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。)

【請求項28】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

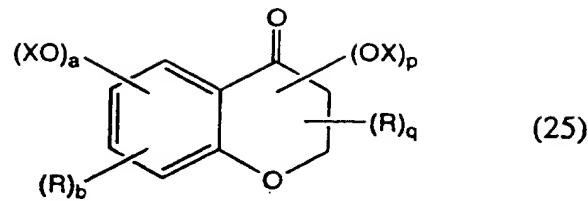
【化23】



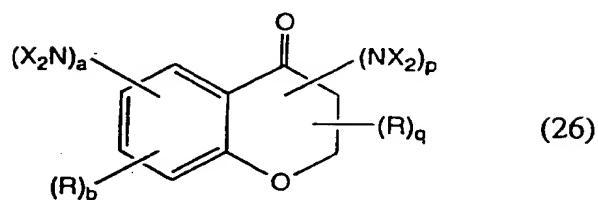
【化24】



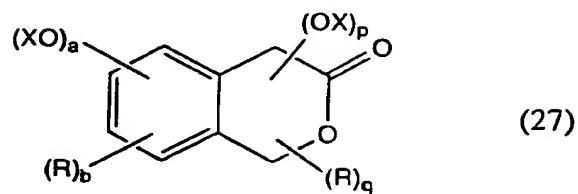
【化 25】



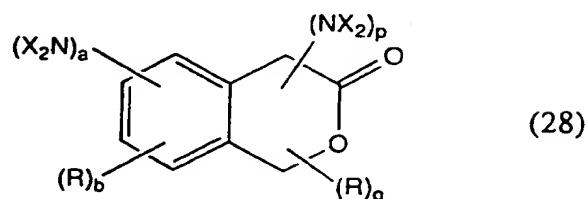
【化 26】



【化 27】



【化 28】

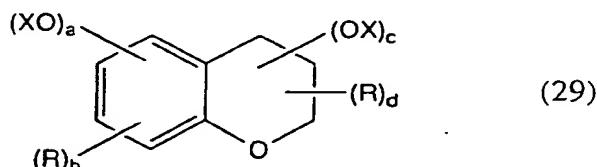


(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水

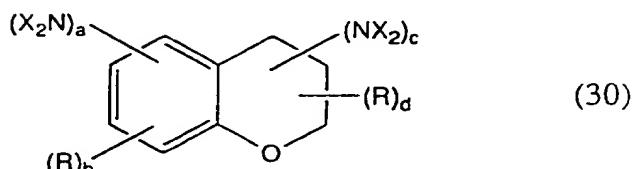
素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ である。)

【請求項29】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

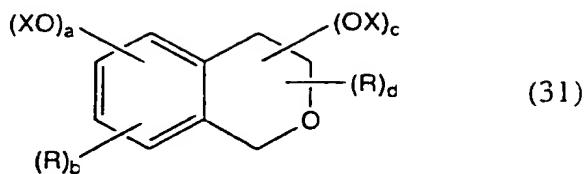
【化29】



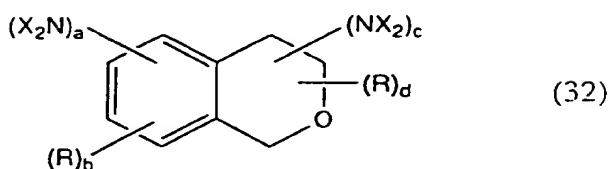
【化30】



【化31】



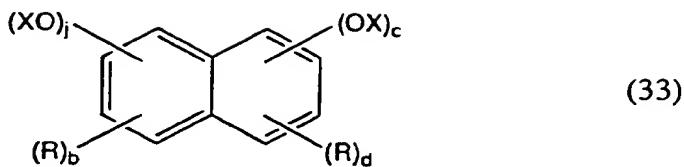
【化32】



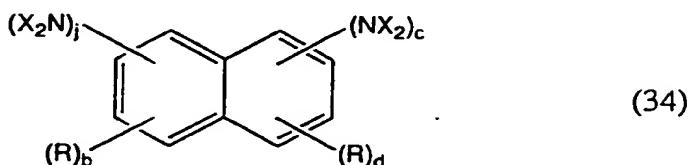
(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 4$ 、 $0 \leqq c+d \leqq 3$ である。)

【請求項30】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化33】

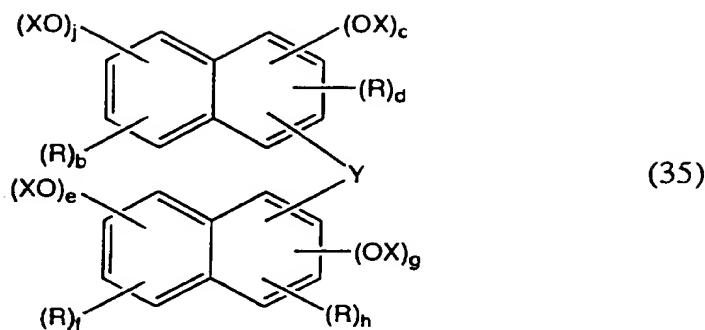


【化34】

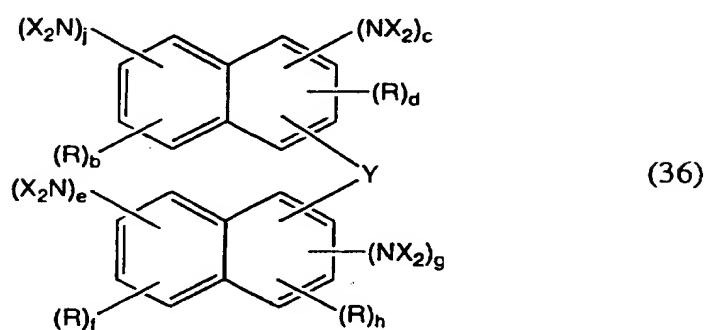


(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

【化35】



【化36】

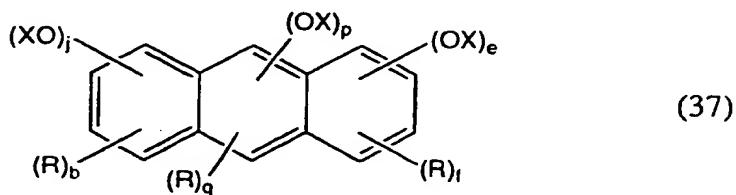


(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0

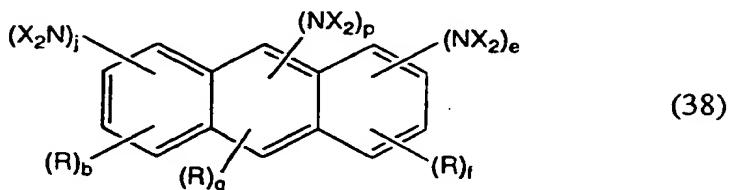
または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。)

【請求項31】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化37】



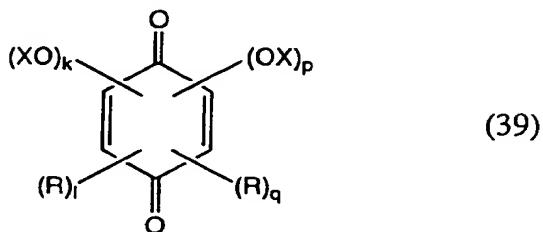
【化38】



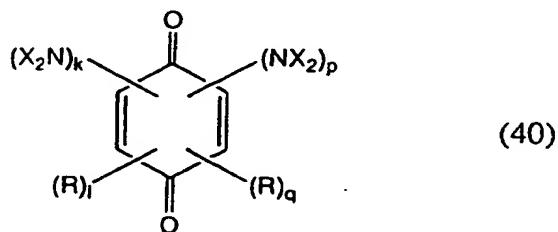
(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。)

【請求項32】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化39】



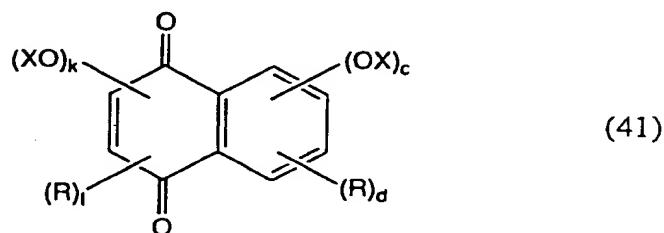
【化40】



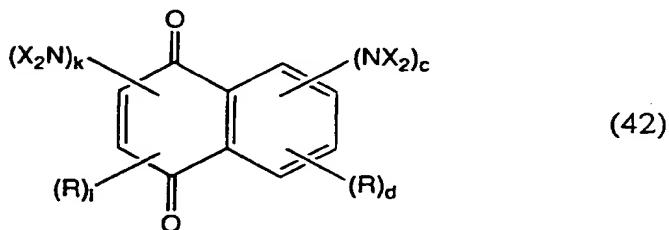
(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。)

【請求項33】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化41】



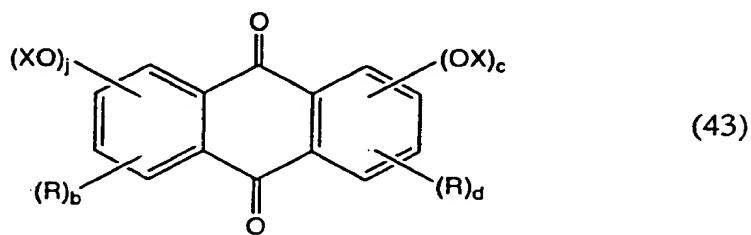
【化42】



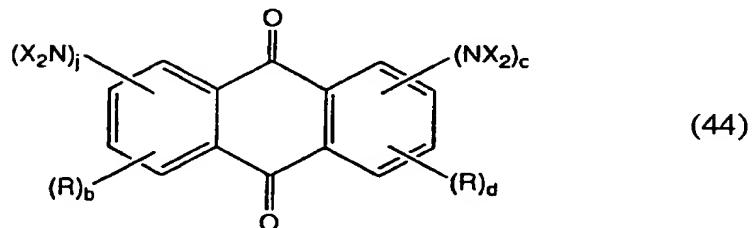
(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leqq k+l \leqq 2$ 、 $0 \leqq c+d \leqq 4$ 、 $1 \leqq k+c \leqq 5$ である。)

【請求項34】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化43】



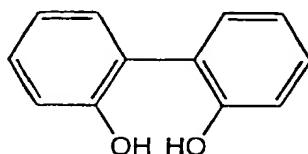
【化44】



(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

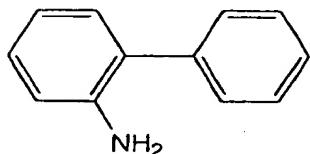
【請求項35】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化45】



(45)

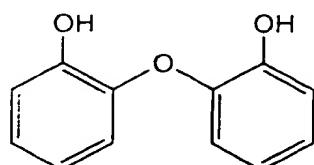
【化46】



(46)

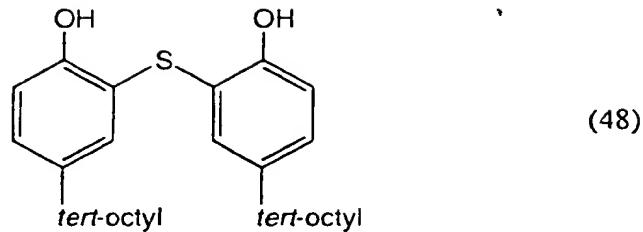
【請求項36】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化47】

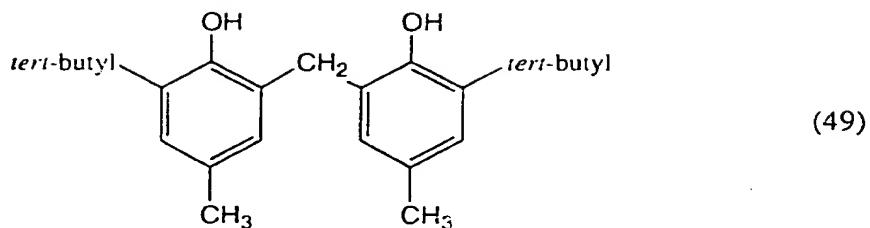


(47)

【化48】

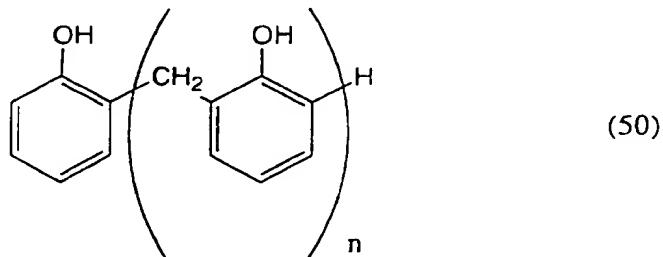


【化49】



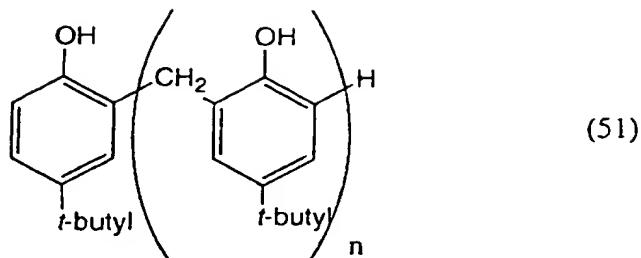
【請求項37】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化50】



（式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。）

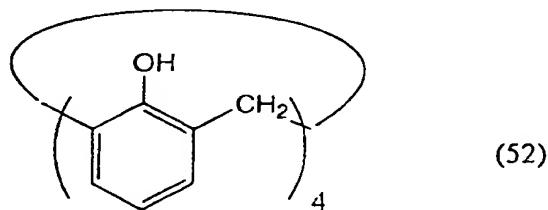
【化51】



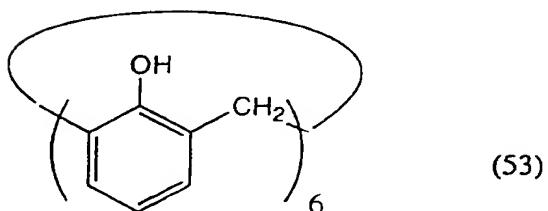
(式(51)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

【請求項38】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

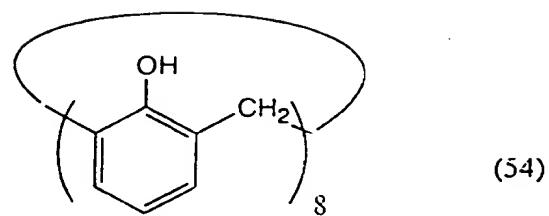
【化52】



【化53】

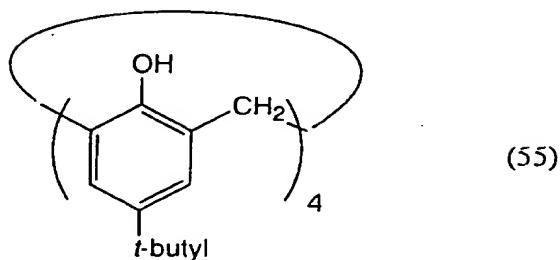


【化54】



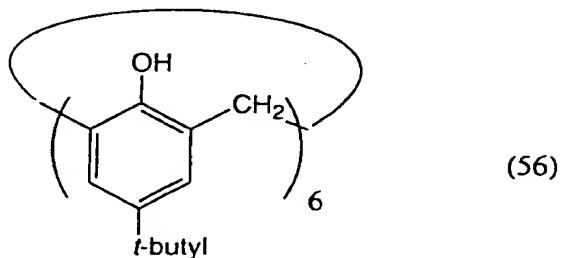
(54)

【化55】



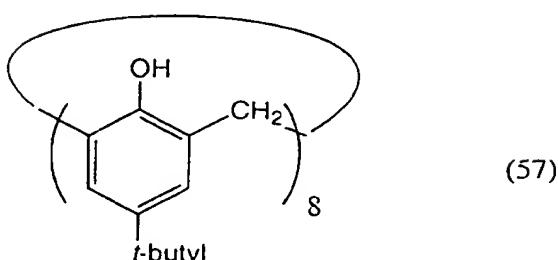
(55)

【化56】



(56)

【化57】

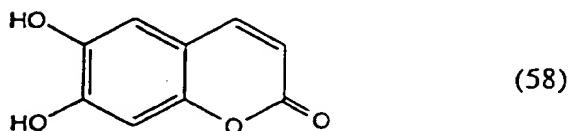


(57)

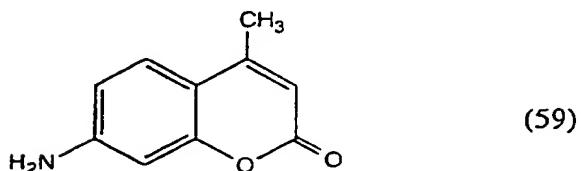
【請求項39】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物

が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化58】

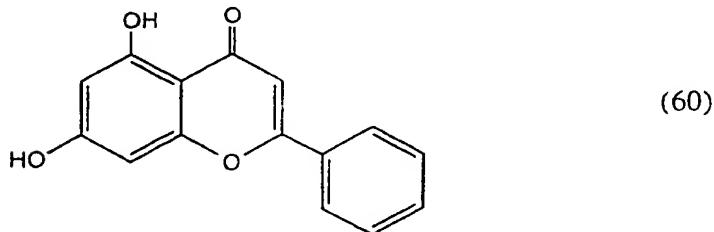


【化59】

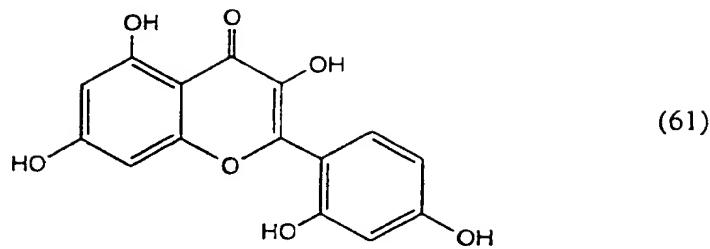


【請求項40】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

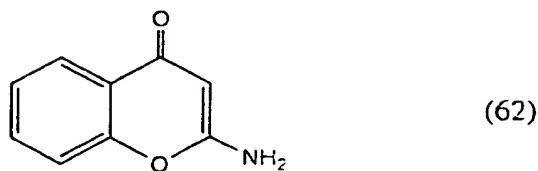
【化60】



【化61】

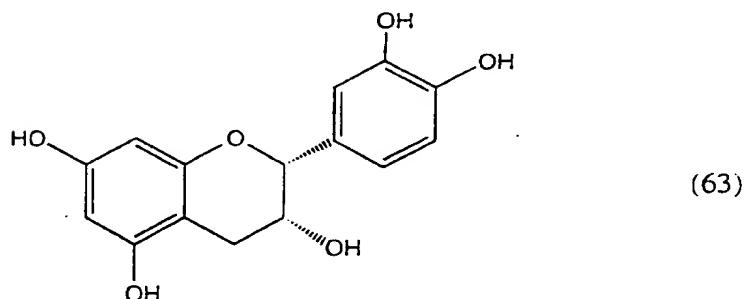


【化62】

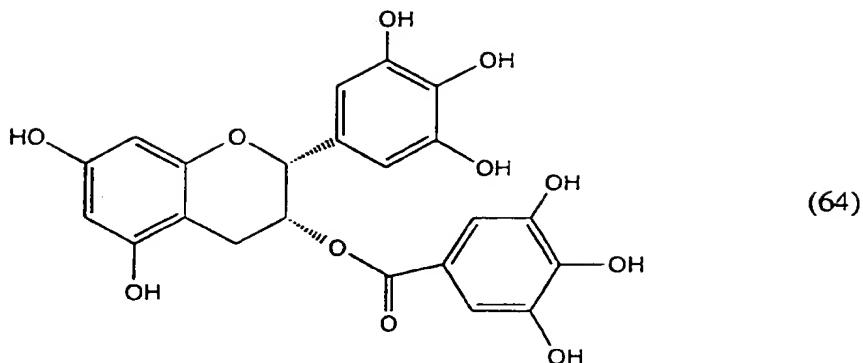


【請求項41】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

【化63】

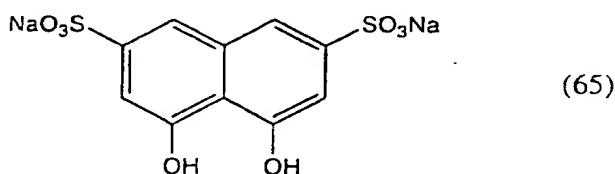


【化64】

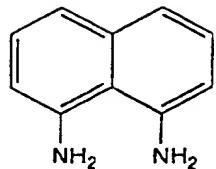


【請求項4 2】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2 2記載のポリエステルフィルム。

【化65】

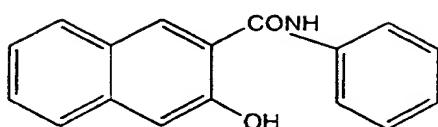


【化66】



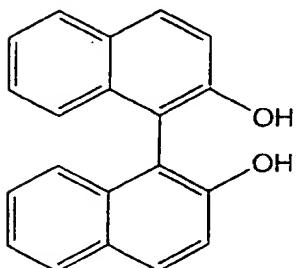
(66)

【化67】



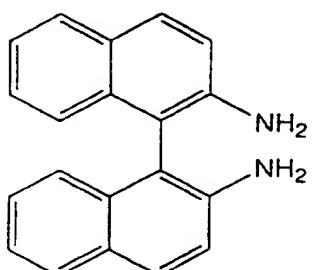
(67)

【化68】



(68)

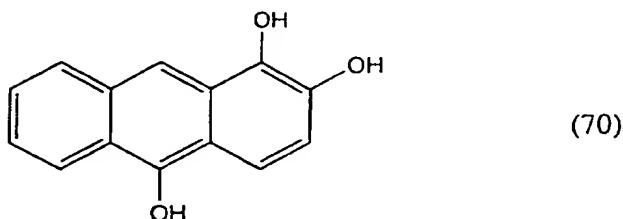
【化69】



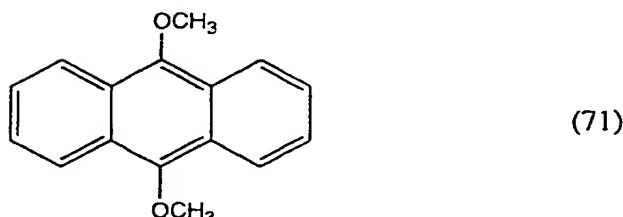
(69)

【請求項43】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

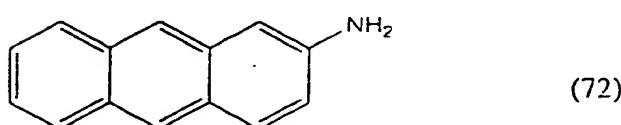
【化70】



【化71】

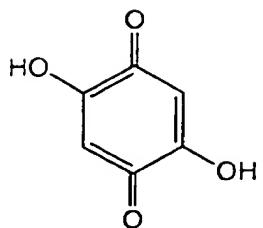


【化72】



【請求項44】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

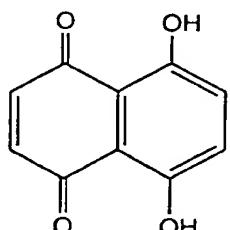
【化73】



(73)

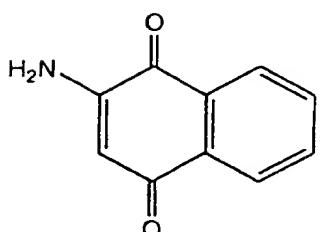
【請求項4 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2 2記載のポリエステルフィルム。

【化74】



(74)

【化75】

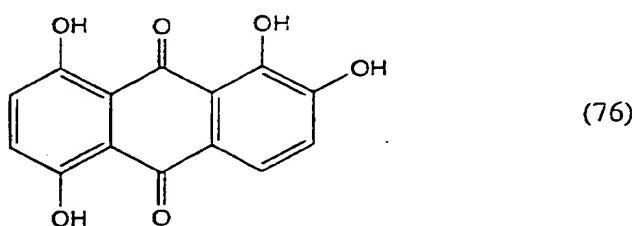


(75)

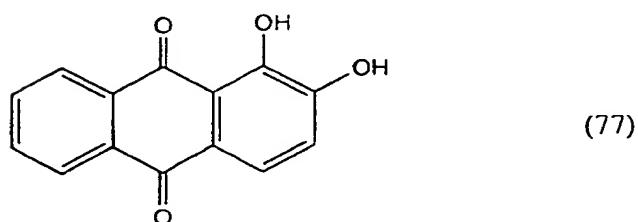
【請求項4 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン

、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のポリエステルフィルム。

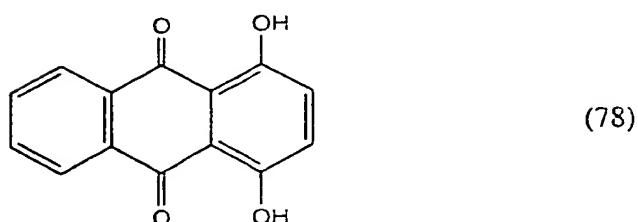
【化76】



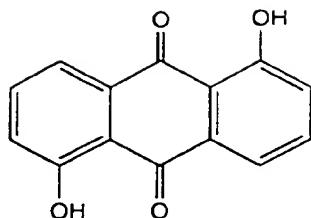
【化77】



【化78】

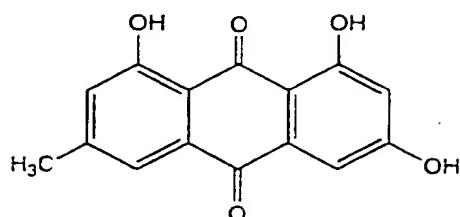


【化 79】



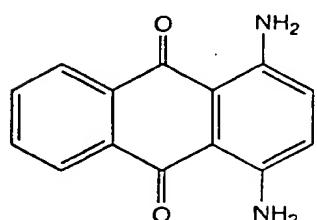
(79)

【化 80】



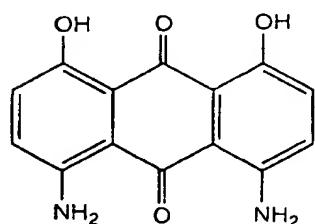
(80)

【化 81】



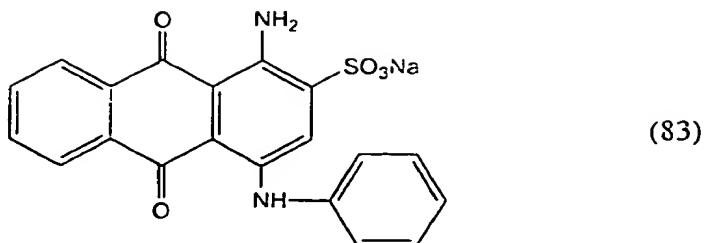
(81)

【化 82】



(82)

【化83】



【請求項47】ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されることを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項48】請求項1～47のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項49】ポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して50ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項48に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項50】ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して20ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項48に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステルフィルム及びその製造方法に関し、詳しくはポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、熱安定性に優れたポリエステルフィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下単に「P E T」と略称する）およびポリエチレンナフタレート（以下単に「P E N」と略称する）はその優れた透明性、機械的特性、電気的特性、熱的特性によりフィルム、繊維、ボトル

等多くの成型品に幅広く用いられている。

【0003】

一般にこのような用途に使用されるポリエステルは、重合触媒としてゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物およびこれらの混合物などを用いて製造される。これらの触媒の中でアンチモン化合物は、安価であることから繊維やフィルム用のポリエステルを製造するさいの触媒として使用されている。しかし重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステル中に異物が発生するという問題点を有している。異物は溶融押し出し時の口金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないか、もしくは極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0004】

これらの問題点を解決するため、重合触媒としてゲルマニウム化合物が使用されているが、高価なゲルマニウム化合物を使用するとポリエステルのコストが高くなるという欠点がある。

一方、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外で優れた触媒活性を有する重合触媒としては、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは熱安定性に劣るため、溶融成形時に熱劣化を受けやすく、また著しく着色するという問題点を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はアンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、ポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、熱安定性に優れたポリエステルフィルム及びその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して銳意検討を重ねた結果、次に示すような特性を有する触媒、すなわち、アンチモン化合物またはゲルマニウム化

合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすような触媒であれば、その触媒を用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制できることを見いだした。

【0007】

さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のようにもともとポリエステル重合の触媒活性が低いものにある特定の化合物を共存させることで、驚くべき事に重合触媒として十分な活性を持つようになり、さらに、本触媒はアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を全く用いずとも式(1)および(2)の特性を満足する触媒となり、得られたポリエステルからなるフィルムはポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、熱安定性に優れていることを見出し、本発明に到達した。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(min) < T(min) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275°C、0.1Torrの減圧度で固有粘度が0.5d $l g^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 热安定性指標 (TD) : $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度0.6d $l g^{-1}$ のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【0008】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のよう重合触媒

として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いて重合されたポリエステルからなるポリエステルフィルム及びその製造方法を提供する。また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたポリエステルからなるポリエステルフィルムおよびその製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明はアンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、ポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、熱安定性に優れたポリエステルフィルム及びその製造方法を提供するものである。

【0010】

本発明のポリエステルフィルムを製造する際に用いられる重合触媒を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属の他に、これらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔥酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキ

サイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, In, Tl, Pb, Bi, Zr, Hf, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Gd、またはそれらの化合物が好ましい。

【0011】

これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

【0012】

本発明のポリエステルフィルムを製造する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物とは、下記一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物である。

【0013】

【化84】



【0014】

【化85】



【0015】

(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0016】

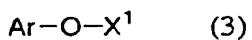
本発明のポリエスチルフィルムを製造する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物は一般式(1)、(2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香族にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0017】

本発明のポリエスチルフィルムを製造する際に用いられる重合触媒において特定の化合物として使用される一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物としては、詳しくは、下記一般式(3)および／または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

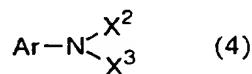
【0018】

【化86】



【0019】

【化87】



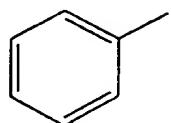
【0020】

(式(3)～(4)中、X¹、X²、X³はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含

ム基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0021】

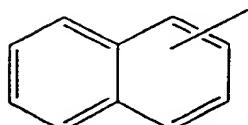
【化88】



(5)

【0022】

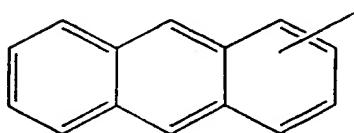
【化89】



(6)

【0023】

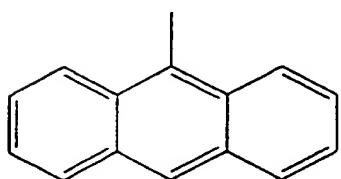
【化90】



(7)

【0024】

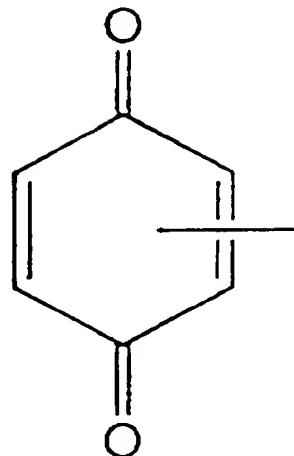
【化91】



(8)

【0025】

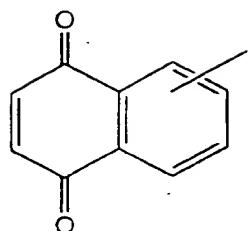
【化92】



(9)

【0026】

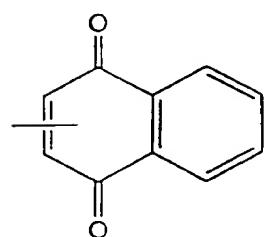
【化93】



(10)

【0027】

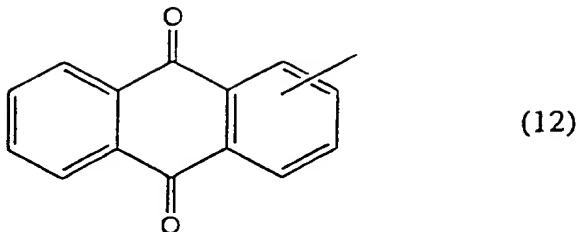
【化94】



(11)

【0028】

【化95】

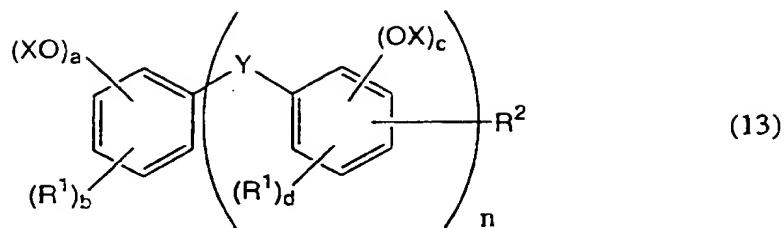


【0029】

Arが一般式(5)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

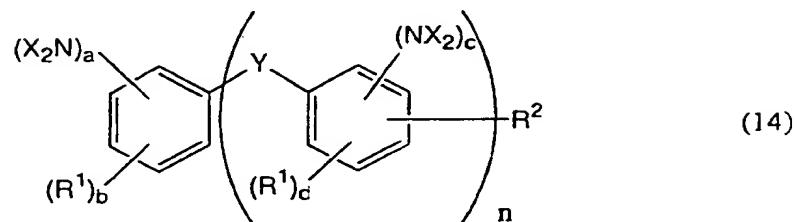
【0030】

【化96】



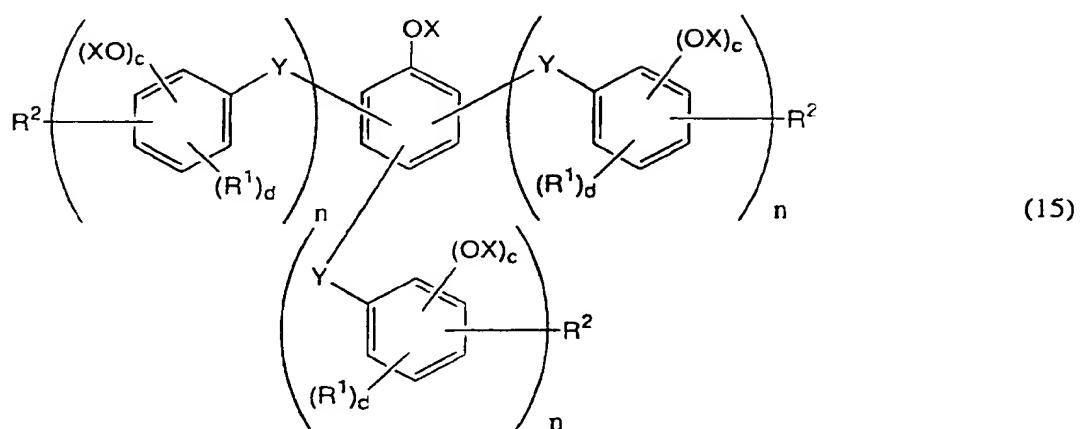
【0031】

【化97】



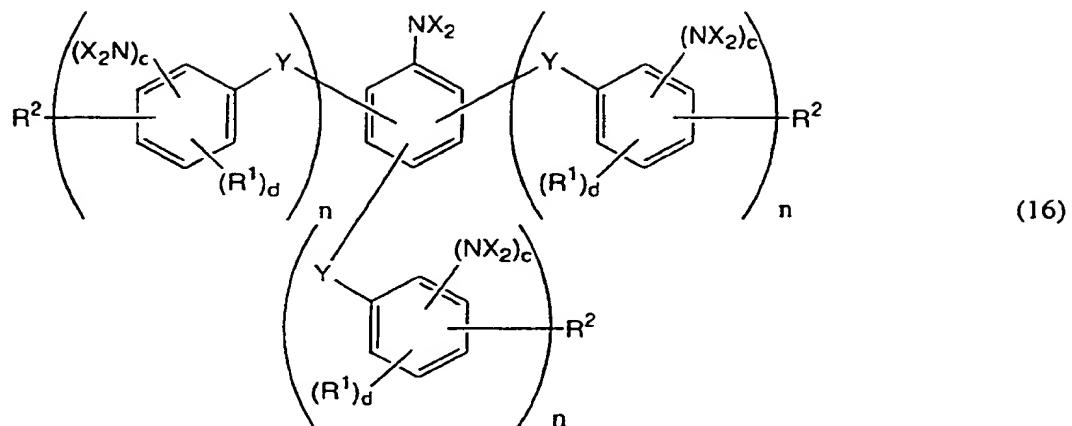
【0032】

【化98】



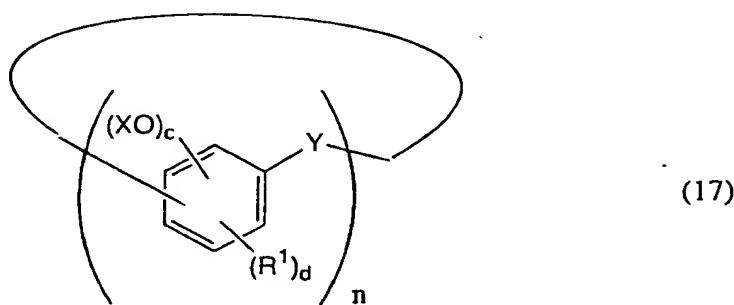
【0033】

【化99】



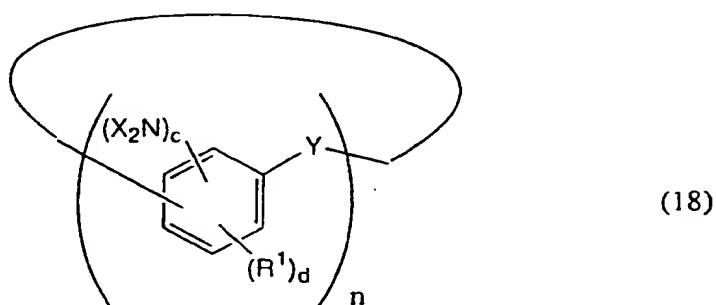
【0034】

【化100】



【0035】

【化101】

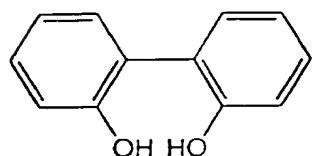


【0036】

(式(13)～(18)中、各R¹は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各R²は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、1≤a+b≤5、1≤c+d≤4である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0037】

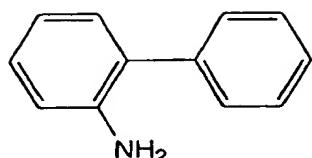
【化102】



(45)

【0038】

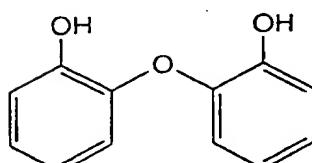
【化103】



(46)

【0039】

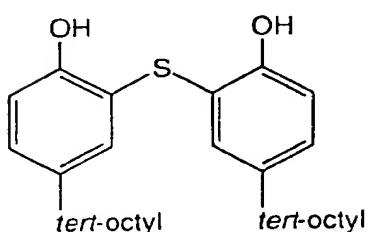
【化104】



(47)

【0040】

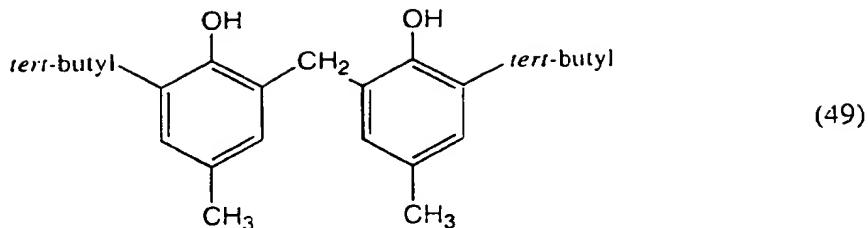
【化105】



(48)

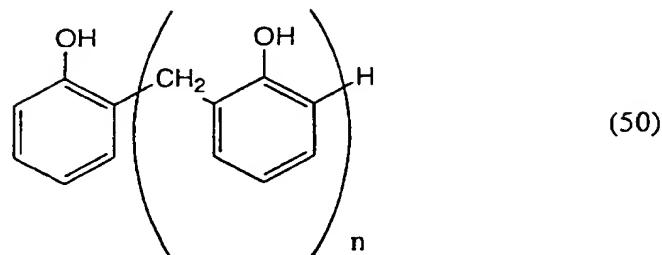
【0041】

【化106】



【0042】

【化107】

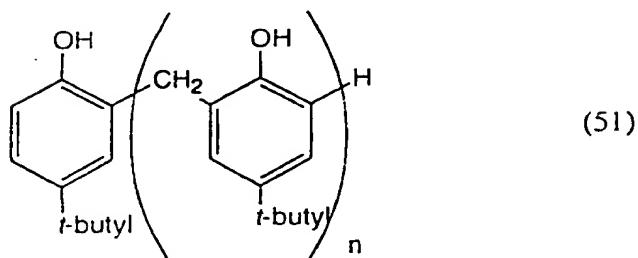


【0043】

(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

【0044】

【化108】

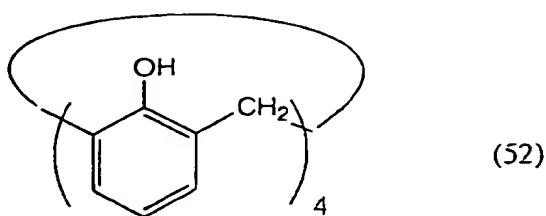


【0045】

(式(51)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

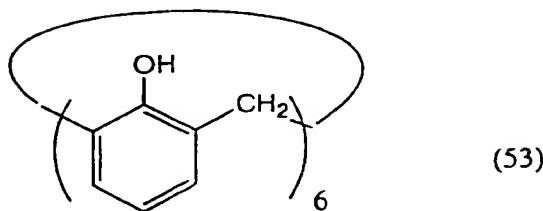
【0046】

【化109】



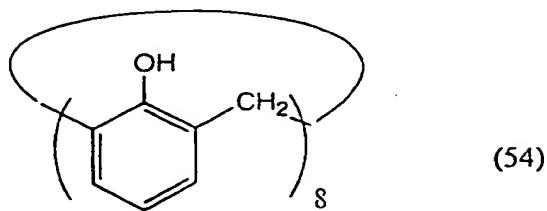
【0047】

【化110】



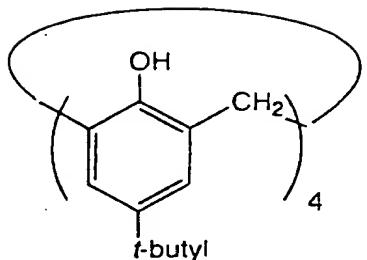
【0048】

【化111】



【0049】

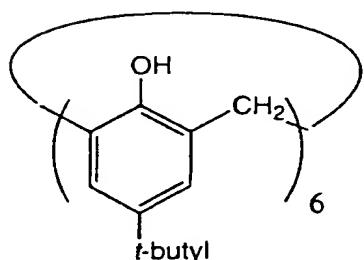
【化112】



(55)

【0050】

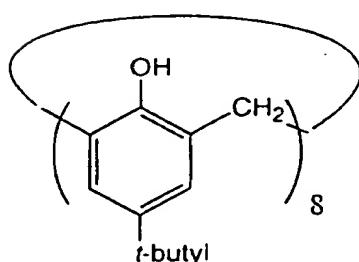
【化113】



(56)

【0051】

【化114】



(57)

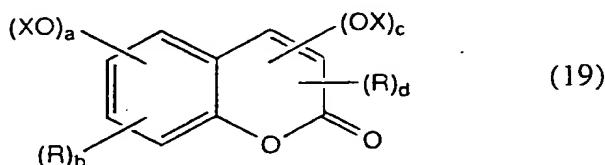
【0052】

Arが一般式(5)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物の
その他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導
体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(2
3)および(24)で表されるジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および
(26)で表されるクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表される

ようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

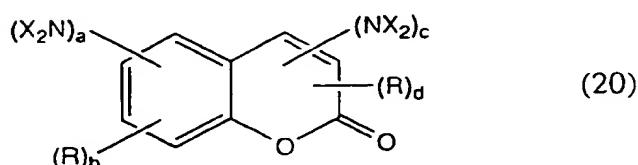
【0053】

【化115】



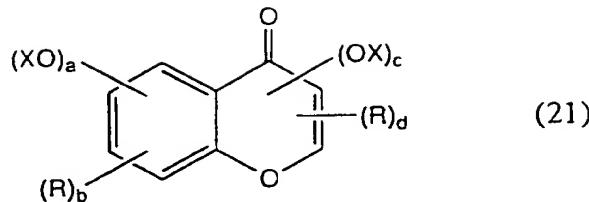
【0054】

【化116】



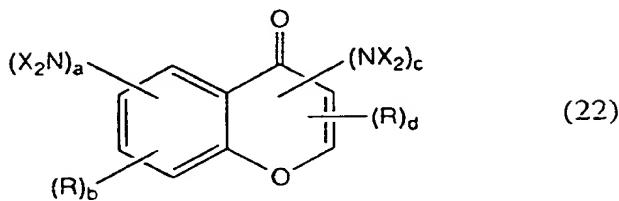
【0055】

【化117】



【0056】

【化118】

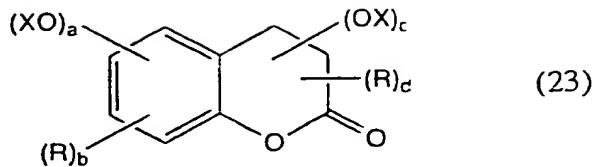


【0057】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

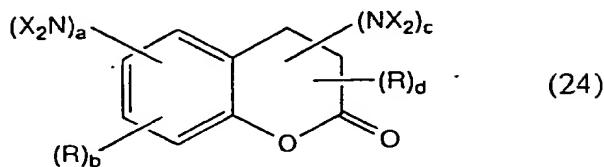
【0058】

【化119】



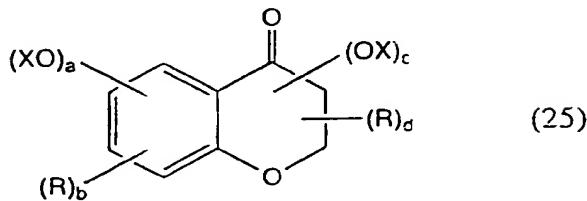
【0059】

【化120】



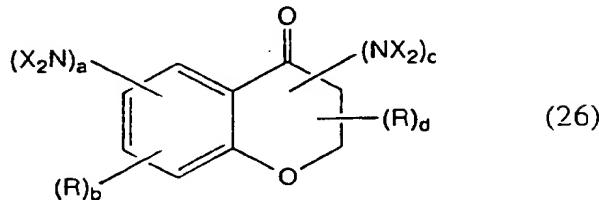
【0060】

【化121】



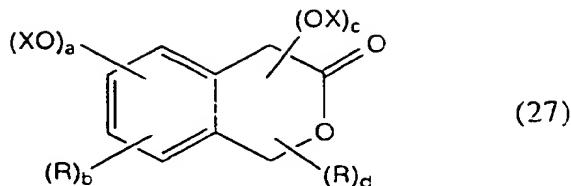
【0061】

【化122】



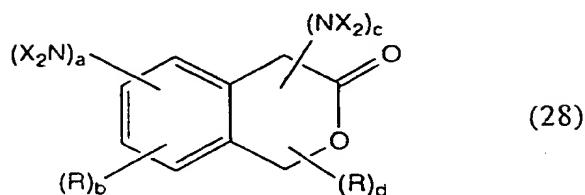
【0062】

【化123】



【0063】

【化124】

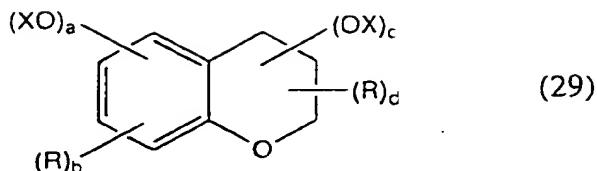


【0064】

(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 4$ 、 $0 \leqq c+d \leqq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

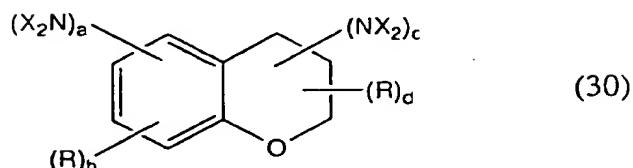
【0065】

【化125】



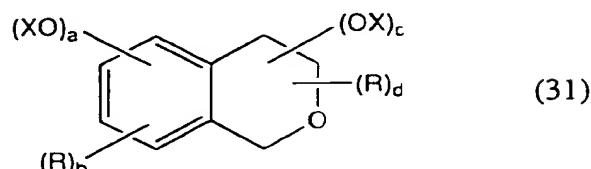
【0066】

【化126】



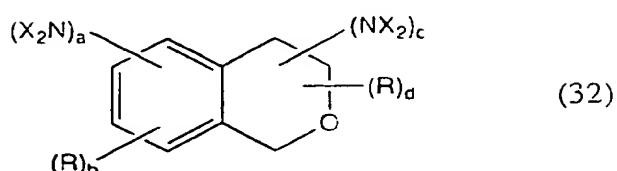
【0067】

【化127】



【0068】

【化128】



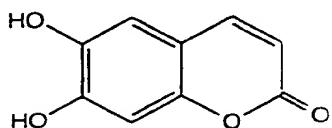
【0069】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ

ゲン基、カルボキシリル基またはそのエステル、ホルミル基、アシリル基、(アシリル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシリル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシリル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 4$ 、 $0 \leqq c+d \leqq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0070】

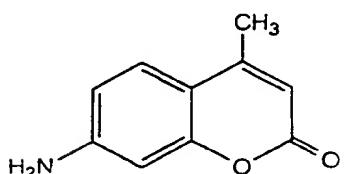
【化129】



(58)

【0071】

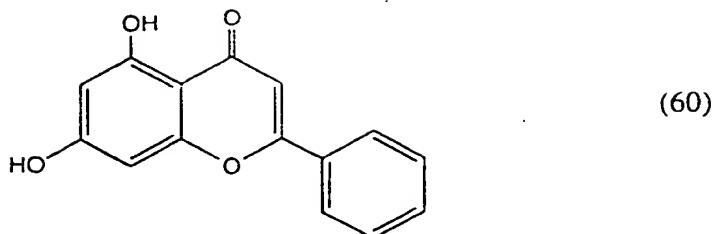
【化130】



(59)

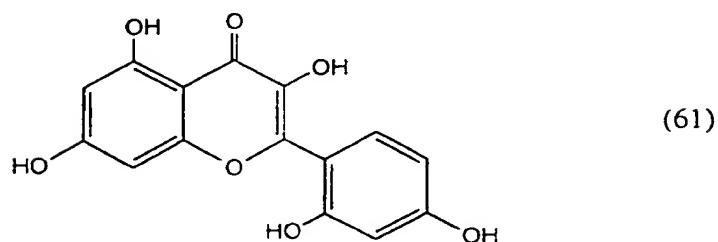
【0072】

【化131】



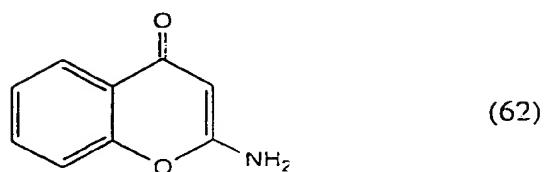
【0073】

【化132】



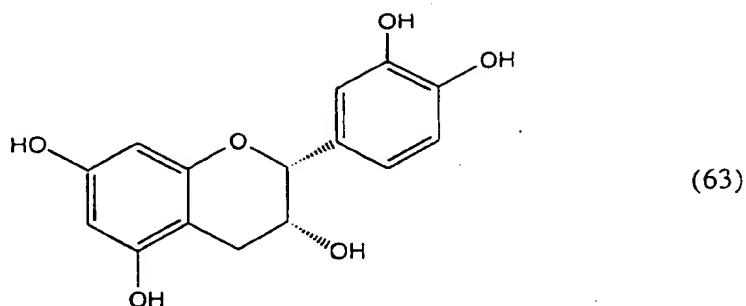
【0074】

【化133】



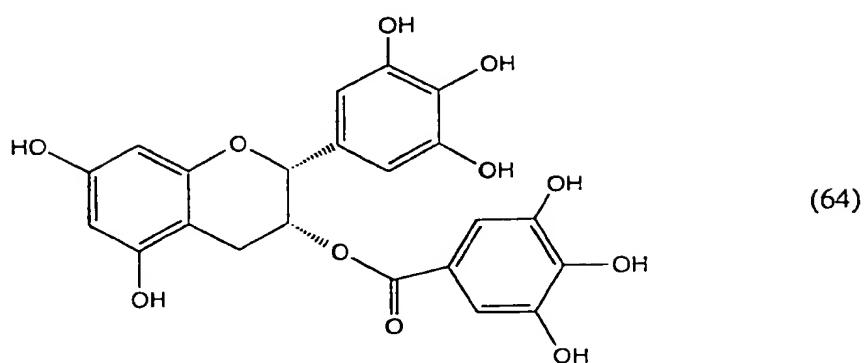
【0075】

【化134】



【0076】

【化135】

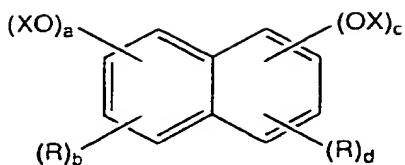


【0077】

Arが一般式(6)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0078】

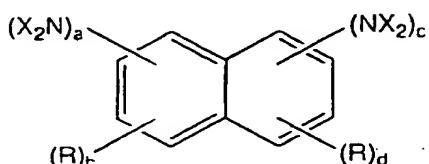
【化136】



(33)

【0079】

【化137】



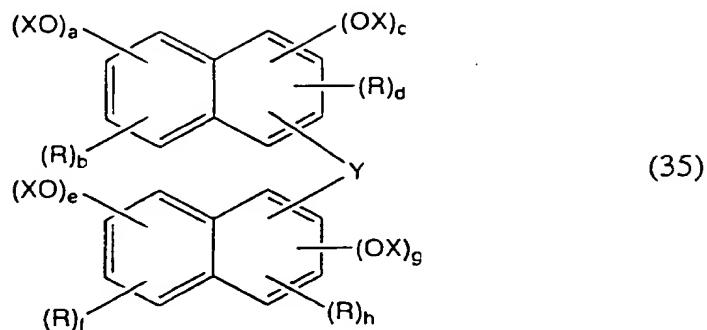
(34)

【0080】

(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

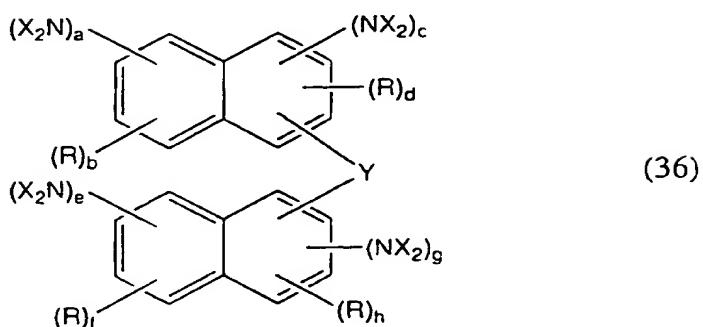
【0081】

【化138】



【0082】

【化139】



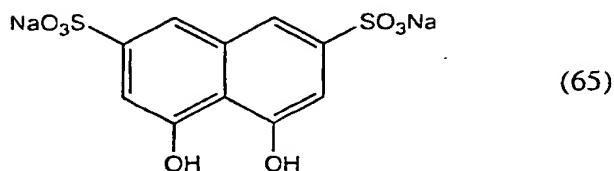
【0083】

(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水

素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-0-、-(アルキレン)-S-、-0-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、0≤j+b≤4、0≤c+d≤3、0≤e+f≤4、0≤g+h≤3、1≤j+c+e+g≤12である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

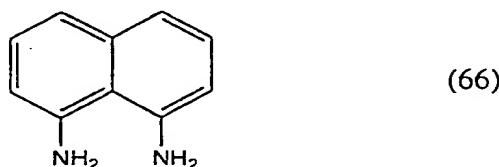
【0084】

【化140】



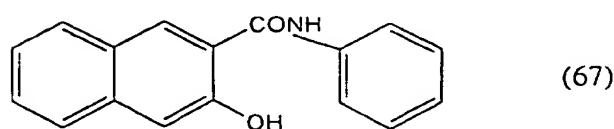
【0085】

【化141】



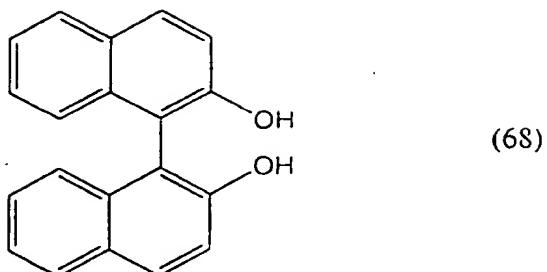
【0086】

【化142】



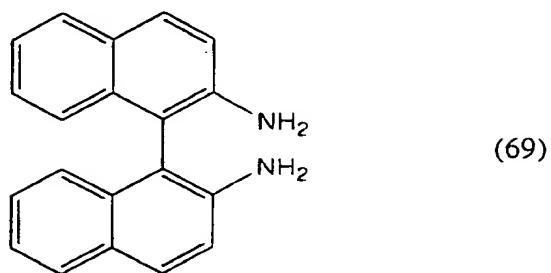
【0087】

【化143】



【0088】

【化144】

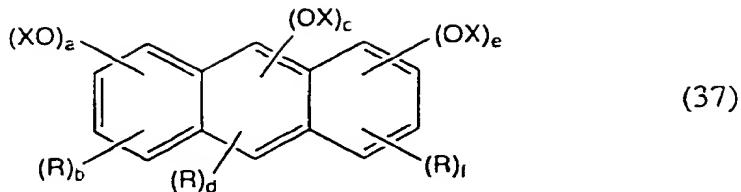


【0089】

Arが一般式(7)または(8)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

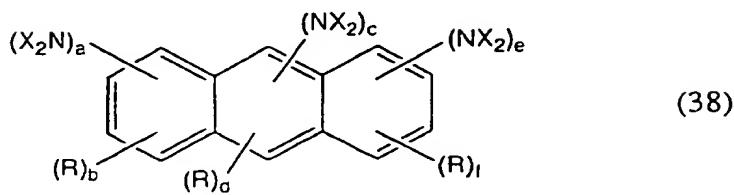
【0090】

【化145】



【0091】

【化146】

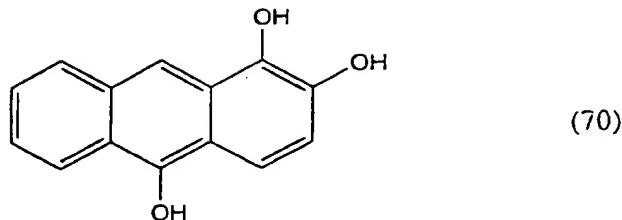


【0092】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

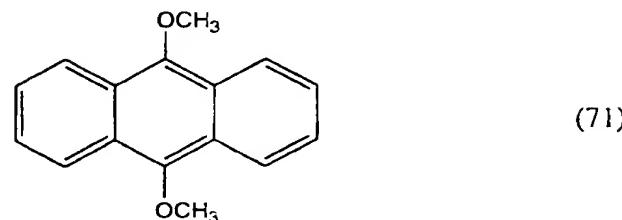
【0093】

【化147】



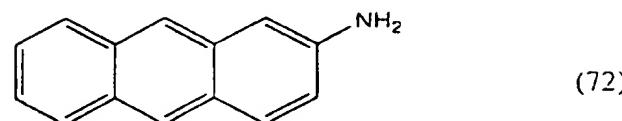
【0094】

【化148】



【0095】

【化149】

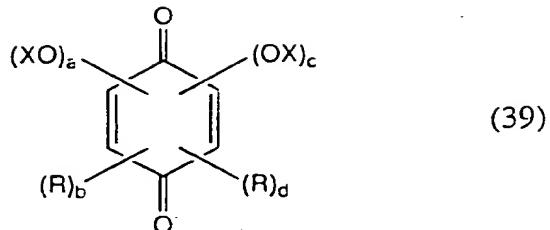


【0096】

Arが一般式(9)で表される $\text{Ar}-\text{O}-\text{X}^1$ または $\text{Ar}-\text{N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

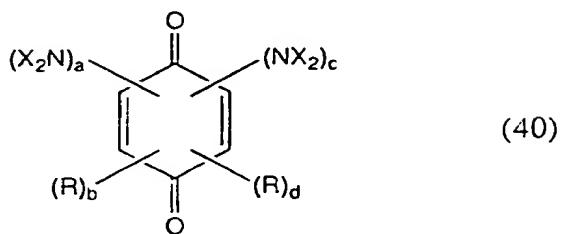
【0097】

【化150】



【0098】

【化151】

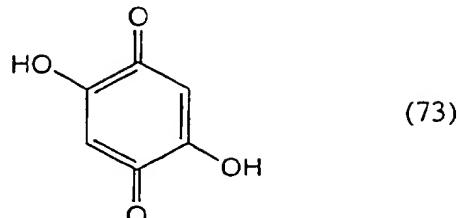


【0099】

(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

[0 1 0 0]

【化 1 5 2】

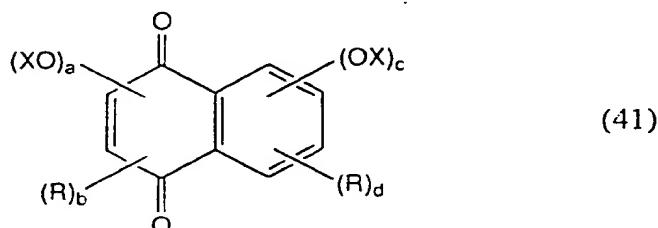


[0 1 0 1]

Arが一般式(10)または(11)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

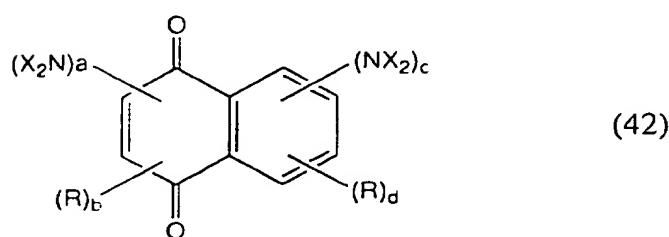
[0102]

[化 153]



[0103]

【化 1 5 4】

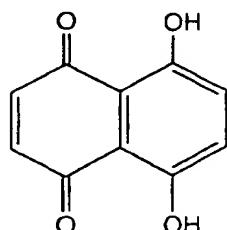


【0104】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0105】

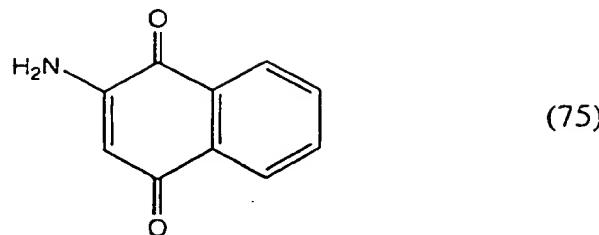
【化155】



(74)

【0106】

【化156】

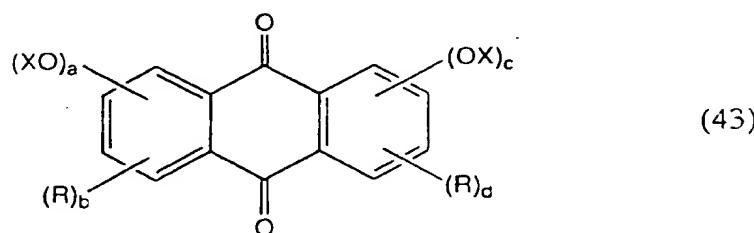


【0107】

Arが一般式(12)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

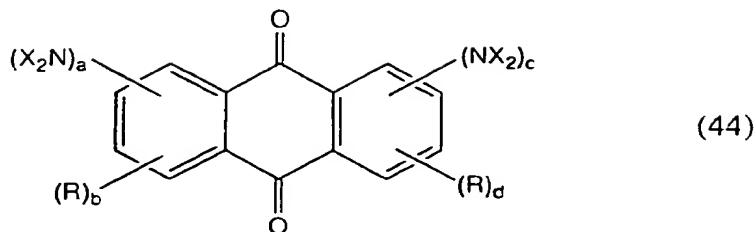
【0108】

【化157】



【0109】

【化158】

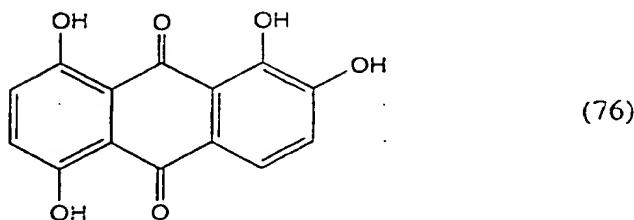


【0110】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

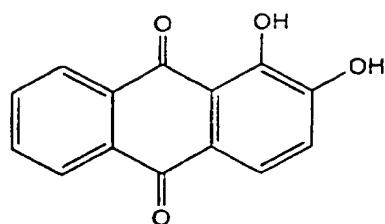
【0111】

【化159】



【0112】

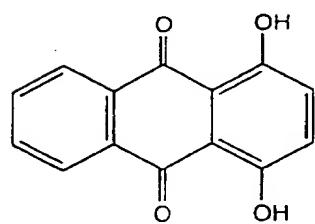
【化160】



(77)

【0113】

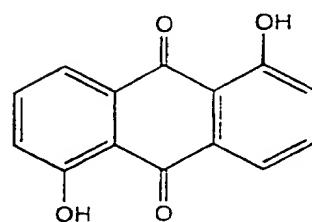
【化161】



(78)

【0114】

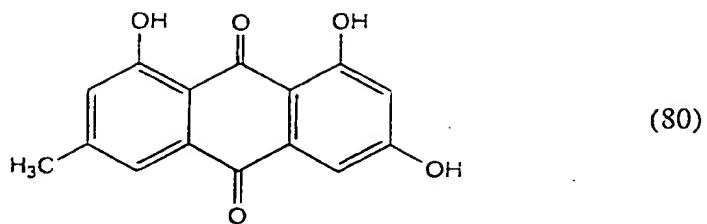
【化162】



(79)

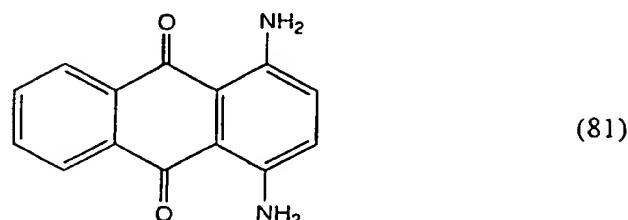
【0115】

【化163】



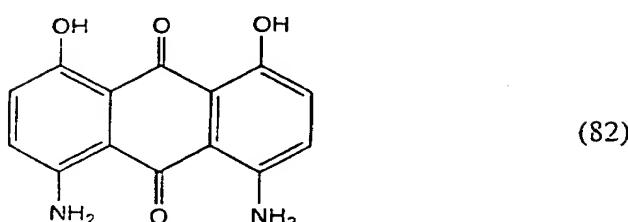
【0116】

【化164】



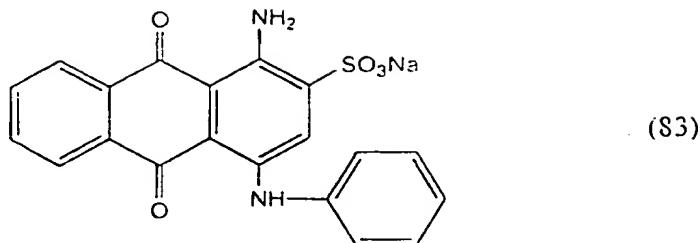
【0117】

【化165】



【0118】

【化166】



【0119】

このような特定の化合物の使用量としては、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のモル数に対して0.01～100モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.05～50モルの範囲であることである。

【0120】

また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたポリエステルフィルム及びその製造方法を提供するものである。本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属またはその化合物であることが好ましい。また本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが好ましい。

【0121】

本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa,K,Rb,Cs,Be,Ca,Sr,Si,V,Cr,Ru,Rh,Pd,Te,Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na,K,Rb,Cs,Be,Si,Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、亜酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン

酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネットなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0122】

本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、既に述べた一般式（1）および／または（2）の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

【0123】

本発明で用いられるポリエステルフィルムの製造に用いられる重合触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。また、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。本発明で用いられるポリエステルの重合は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合はテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0124】

本発明で用いられるポリエステルの製造に用いられる触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。本発明で用いられるポリエステルの製造に用いられる触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。またアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金

属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ラントノイド金属またはそれらの化合物と特定の化合物とを予め混合したもの添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0125】

なお、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用して本発明のポリエスチルフィルムを製造してもよい。ただし、アンチモン化合物としては得られるポリエステルフィルムに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、ポリエステルフィルム中に異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては得られるポリエステルフィルム中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0126】

また、本発明で用いられるポリエスチルフィルムの製造に用いられる触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0127】

本発明で用いられるポリエスチルは、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエスチルを対象とする。また、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエスチルであってもよく

、および／またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

[0 1 2 8]

ジカルボン酸としては、テルペニン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-*p,p'*-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

[0129]

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'—ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0 1 3 0]

グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール

、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0131】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0132】

ヒドロキカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0133】

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙

げられる。

【0134】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0135】

本発明においては、上記のジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるポリエステルは、その繰り返し単位の70モル%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレンナフタレートであることが特に好ましい。

【0136】

本発明で用いられるポリエステルフィルムの製造用の触媒を用いたPETの重合は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、 2.5 kg cm^{-2} の加圧下 245°C にて、生成する水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で10分間以上攪拌する。引き続き、50分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr として、さらに 275°C 、 0.1 Torr で一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行い固有粘度が 0.5 dl g^{-1} 以上のPETを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

【0137】

本発明で用いられるポリエステルフィルムの製造用の触媒は、活性パラメータ(AP)が $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$ である。ただし、APは上記した方法により固有粘度が 0.5 dl g^{-1} のPETを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは市販の三酸化ニアンチモン、例えばALDRICH製のAntimony(III) oxide、純度99.999%を使用し、これを約 10 g l^{-1} の濃度となるようにエチレングリコールに 150°C で約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成PET中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 mol\% になるように添加する。

【0138】

本発明で用いられるポリエステルフィルムの製造用の触媒を用いて重合したPE Tは、熱安定性指標 (TD) がTD<25%を満たさなければならない。ただし、TDは固有粘度 0.6dLg^{-1} のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)である。好ましくはTD<22%であり、さらに好ましくはTD<18%である。TDが25%以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、著しい着色を招いてしまう。また本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ (LP) が $LP(\text{min}) > T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。ただし、LPは上記した方法により固有粘度が 0.3dLg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。また、本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有する触媒は、活性パラメータ (AP) が $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$ である。

【0139】

さらに、前記ポリエステル中には少量の他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、紫外線吸収剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0140】

また必要に応じて易滑性を付与するために滑剤を添加することが望ましい。滑剤としては例えばシリカ、アルミナ、アルミナシリケート、BaSO₄、CaSO₄などを用いることができる。

【0141】

かかるポリエステルを得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。溶融重合後に固相重合等の工程でポリエステルの重合度をさらに向上させることはもちろん好ましいことである。また固相重合や加熱処理により環状三量体をはじめとするオリゴマーを低減させることもできる。

【0142】

こうして得られたポリエスチルは既知の方法、例えば押し出し法、カレンダー法などに従って、溶融押し出し後、冷却して未延伸フィルムとし、続いて逐次2軸延伸、同時2軸延伸、縦1軸延伸、横1軸延伸あるいはこれらの組み合わせなどにより延伸される。2軸延伸においては逐次2軸延伸が特に効果的であり、その際の縦横の順序はどちらが先でも構わない。延伸倍率は用途により異なるが縦、横ともに2~7倍が好ましい。2軸延伸により得られた2軸延伸フィルムは各種用途に用いられるが、特に磁気テープ用に最適である。

【0143】

また1方向に2.5~7.0、好ましくは3.0~6.0に延伸し該方向と直角方向に1.0~2.0倍以下好ましくは1.1~1.8倍に延伸することで熱収縮性に優れたフィルムを得ることができる。この場合は最初の方向への延伸は主に高い熱収縮性を得るためにあり、最初の方向と直角方向への延伸は最初の1方向に延伸されたフィルムの耐衝撃性や引裂抵抗性の不十分さを解決するのに有効である。こうして得られた熱収縮性フィルムは包装用途、特に飲食品や医薬品、その他種々の商品について包装体の中の内容物や商品の販売元を表示し、また商品を包装するためのラベルや容器のキャップシールとして商品中の異物の混入防止、商品の劣化防止、展示中の汚損防止のためのセーフティーシールド、あるいは商品を束ねるための包装材料などとして用いられる。

【0144】

延伸法についても特に制限はなく、ロール延伸、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法などがあげられる。なお、延伸においてヒートセットを目的に応じて行ってもよいことは言うまでもない。フィルムの厚みは1~300μmが好ましい。

【0145】

【実施例】

以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお各種特性の評価方法は下記の方法に従った。

【0146】

固有粘度(IV)：ポリマーを0.4g/dlの濃度でパラクロロフェノール/テトラクロロエタン=6/4混合溶媒に溶解し、30℃において測定した。

【0147】

フィルム中の異物量：フィルムをカバーガラスに挟んで溶融し、光学顕微鏡により暗視野下、200倍で観察し、10cm²あたりの輝点数を評価した。異物が40個未満の場合は特に問題はないが、異物が60個以上の場合は実用上問題がある。

【0148】

(実施例1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに対し、重縮合触媒として5g/l濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.3mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.5 dlg⁻¹に到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記方法でIVが0.6 dlg⁻¹のポリエチレンテレフタレートを重合し熱安定性指標(TD)を求めた。溶融試験後のIVならびにTDの値を表1に示す。

ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化した。このポリマーを乾燥後、一軸押出機で溶融し、押出機出口のダイから冷却したキャスティングドラム上に押し出して未延伸フィルムとした。次にこのフィルムを90℃で3.3倍に縦延伸し、続いて110℃で3.6倍に横延伸し、190℃で熱処理してポリエチレンフィルムを得た。フィルム中の異物、フィルム表面の欠点ともにほとんど見られなかった。

【0149】

(実施例2～26、および比較例1～3)

触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびPETのIVが0.5 dlg⁻¹に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のIVならびにTDの値を表1、2、3、4、5に示す。ただし、添加量はPET中の酸成分に対する

る値である。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。得られたフィルム中の異物の個数を同じく表1、2、3、4、5に示す。比較例1～3は重合時間が長くなる欠点を有する。

【0150】

(比較例4)

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした。PETのIVが 0.5 dLg^{-1} に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のIVならびにTDの値を表5に示す。また得られたフィルム中の異物の個数を同じく表5に示す。得られたポリマーは熱安定性には優れているが、ポリマー中には異物が特に多く発生していた。

【0151】

(比較例5)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例2と同様にしてPETを重合しようとした。PETのIVが 0.3 dLg^{-1} に到達するまでに要した時間を表6に示す。

【0152】

(比較例6)

酢酸ナトリウムを加えなかったこと以外は実施例2と同様にしてPETを重合しようとした。PETのIVが 0.3 dLg^{-1} に到達するまでに要した時間を表6に示す。

【0153】

【表1】

	触媒組成	重合触媒			TD(%)***	異物(個/ g)	フィルム
		添加量	重合時間(min)*	溶融試験後のIV(d ₁ g ⁻¹)**			
実施例1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol% 0.2mol%	55	0.46	23	21	
実施例2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.1mol% 0.2mol%	63	0.46	23	25	
実施例3	酢酸カリウム モリン	0.05mol% 0.2mol%	59	0.5	17	12	
実施例4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジドロキシアントラキノン	0.03mol% 0.1mol%	85	0.48	20	3	
実施例5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol% 0.1mol%	67	0.47	22	24	
実施例6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol% 0.1mol%	61	0.47	22	35	
実施例7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノン	0.1mol% 0.5mol%	63	0.47	22	23	
実施例8	酢酸ベリリウム エビガロカテキンガレート	0.08mol% 0.15mol%	72	0.49	18	10	

*: IV0.5d₁g⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6d₁g⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6d₁g⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平11-26403

【0154】

【表2】

	重合培地	重合組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dig ⁻¹)**	TD(%)***	7イリム 異物(個/ g)
実施例9	酢酸ナトリウム	0.05mol%					
	カリックス[8]アレーン	0.08mol%		53	0.48	20	15
実施例10	酢酸コバルト キナリザリン	0.01mol%					
		0.05mol%		80	0.46	23	5
実施例11	酢酸亜鉛	0.008mol%					
	1,4-ジアミノアントラキノン	0.01mol%		85	0.47	22	4
実施例12	酢酸マンガン	0.02mol%					
	カリックス[8]アレーン	0.08mol%		50	0.5	17	8
実施例13	鉄(III)アセチルアセトネット 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン	0.02mol%					
		0.05mol%		77	0.47	22	10
実施例14	酢酸ニッケル アンスラロビン	0.1mol%					
		0.1mol%		85	0.47	22	7
実施例15	ルテニウムアセチルアセトネット エスクレチン	0.05mol%					
		0.2mol%		86	0.47	22	5

*: IV0.5dig⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。***: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 11-264032

【0155】

【表3】

	重合触媒 触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後のIV(d ¹ g ⁻¹)**	TD(%)***	フィルム 異物(個/μ)
実施例16	ロジウムアセチルアセトネット キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	87	0.47	22	4
実施例17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ ン酸二ナトリウム	0.2mol%				
実施例18	酢酸バラジウム エモジン	0.1mol% 0.5mol% 0.5mol% 0.5mol%	74	0.46	23	25
実施例19	酢酸銀 アンスラロビン	0.1mol% 0.3mol% 0.3mol%	62	0.46	23	24
実施例20	テトラブトキシリルコニウム p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	79	0.46	23	15
実施例21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol% 0.1mol%	50	0.49	18	19
実施例22	酢酸セシウム エビガロカテキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	61	0.46	23	12
		0.1mol%	77	0.47	22	14

*: IV0.5d¹g⁻¹のPEIを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6d¹g⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6d¹g⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平11-264032

【0156】

【表4】

	重合結果				フィルム 異物(個/g)
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dLg ⁻¹)**	
実施例23	酢酸ビジウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ ノン	0.05mol%			
		0.2mol%	69	0.49	18
実施例24	酢酸インジウム 2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル	0.05mol%			
		0.4mol%	115	0.47	22
実施例25	酢酸ランタン キナリザリン	0.05mol%			
		0.05mol%	94	0.47	22
実施例26	テトラエトキシシラン モリン	0.1mol%			
		0.2mol%	65	0.46	23
					12

*: IV0.5dLg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6dLg⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6dLg⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 11-264032

【0157】

【表5】

	重合触媒				フイルム 異物(個/μ)
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dig ⁻¹)**	
比較例1 酢酸リチウム キナリザリン	0.005mol% 0.01mol%	166	0.52	13	5
比較例2 酢酸リチウム	0.3mol%	180以上	-	-	-
比較例3 アリザリン	0.2mol%	180以上	-	-	-
比較例4 三酸化アンチモン	0.05mol%	66	0.46	23	65

*: IV0.5dig⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。***: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0158】

【表6】

	重合触媒		
	触媒組成	添加量	重合時間(min)****
比較例5	酢酸ナトリウム	0.1mol%	144
比較例6	キナリザリン	0.2mol%	162

****: IV0.3d⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

【0159】

【発明の効果】

本発明のポリエステルフィルムはポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、さらに熱安定性にも優れるため、包装材料用、磁気テープ用など各種フィルム用途に最適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、ポリマー中の重合触媒に起因する異物が少なく、さらに熱安定性にも優れた包装材料用、磁気テープ用など各種フィルム用途に最適なポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】

アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を用いることなく特定のパラメーターを満たす触媒を用いてポリエステルを重合する。

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社